

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2003-261868  
(P2003-261868A)

(43) 公開日 平成15年9月19日 (2003.9.19)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード(参考)
C 0 9 K 11/08		C 0 9 K 11/08	B 4 H 0 0 1
11/59	C P R	11/59	C P R

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願2002-63210(P2002-63210)

(22) 出願日 平成14年3月8日 (2002.3.8)

(71) 出願人 301021533

独立行政法人産業技術総合研究所  
東京都千代田区霞が関1-3-1

(71) 出願人 000002093

住友化学工業株式会社  
大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 西須 佳宏

茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法  
人産業技術総合研究所つくばセンター内

(74) 代理人 100093285

弁理士 久保山 隆 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ケイ酸塩蛍光体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 輝度が高いケイ酸塩蛍光体を得られる製造方法を提供する。

【解決手段】 金属化合物の混合物であって、焼成によりケイ酸塩蛍光体を構成しうる混合物をゾルゲル法により製造し、次いで焼成するケイ酸塩蛍光体の製造方法。ケイ酸塩蛍光体が一般式  $mM^1O \cdot nM^2O \cdot 2SiO_2$  (式中の  $M^1$  は Ca、Sr および Ba からなる群より選ばれる1種以上、 $M^2$  は Mg および Zn からなる群より選ばれる1種以上、 $m$  は 0.5 以上 3.5 以下、 $n$  は 0.5 以上 2.5 以下である。) により表される化合物に、付活剤として Eu、Mn からなる群より選ばれる1種以上を含有してなるケイ酸塩蛍光体である上記製造方法。

(2)

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】金属化合物の混合物であって、焼成によりケイ酸塩蛍光体を構成しうる混合物をゾルゲル法により製造し、次いで焼成することを特徴とするケイ酸塩蛍光体の製造方法。

【請求項 2】ケイ酸塩蛍光体が一般式  $mM^1O \cdot nM^2O \cdot 2SiO_2$  (式中の  $M^1$  は Ca、Sr および Ba からなる群より選ばれる 1 種以上、 $M^2$  は Mg および Zn からなる群より選ばれる 1 種以上、 $m$  は 0.5 以上 3.5 以下、 $n$  は 0.5 以上 2.5 以下である。) により表される化合物と、付活剤として Eu、Mn からなる群より選ばれる 1 種以上とを含有してなるケイ酸塩蛍光体である請求項 1 に記載のケイ酸塩蛍光体の製造方法。

【請求項 3】ゾルゲル法による混合物の製造を、Ca、Sr および Ba からなる群より選ばれる 1 種以上の金属元素の塩またはアルコキシドと、Mg および Zn からなる群より選ばれる 1 種以上の金属元素の塩またはアルコキシドと、Si のアルコキシドと、Eu および Mn からなる群より選ばれる 1 種以上の金属元素の塩またはアルコキシドと溶媒とを混合し、加水分解を行い、溶媒を除去することにより行なう請求項 2 に記載のケイ酸塩蛍光体の製造方法。

【請求項 4】焼成における最高到達温度が 800℃ 以上 1400℃ 以下の温度範囲である請求項 1～3 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 5】請求項 1～4 のいずれかに記載の製造方法によって得られたケイ酸塩蛍光体。

【請求項 6】請求項 5 に記載の蛍光体を用いてなる真空紫外線励起発光素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ケイ酸塩蛍光体の製造方法に関し、特にプラズマディスプレイパネル (PDP)、希ガスランプなどの真空紫外線励起発光素子用のケイ酸塩蛍光体の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】ケイ酸塩蛍光体は、蛍光灯、ブラウン管、蓄光体、真空紫外線励起発光素子等に用いられている。ケイ酸塩蛍光体の製造方法としては、金属化合物の混合物であって、焼成によりケイ酸塩蛍光体を構成しうる混合物を焼成する製造方法が通常行われており、そして、前記金属化合物の混合物の製造方法は、原料となる金属化合物を該金属化合物の反応を伴うことなく混合して製造する方法が従来から行われてきた。

【0003】例えば、特開平 11-246856 号公報には、ケイ酸塩蛍光体の一つであり緑色蛍光体である  $Zn_2SiO_4:Mn$  を、原料として酸化亜鉛 ( $ZnO$ )、酸化ケイ素 ( $SiO_2$ ) および酸化マンガン ( $Mn_2O_3$ ) を用い、それらの原料をボールミルで混合し、その後空气中で 1200～1350℃ の温度範囲で 0.5

2

時間焼成することにより製造する方法が開示されている。しかし、この方法により得られた蛍光体はその輝度が充分ではなく、さらに高い輝度を示すケイ酸塩蛍光体を得られる製造方法が求められていた。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、輝度の高いケイ酸塩蛍光体およびその製造方法を提供することにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、ケイ酸塩蛍光体の製造方法について鋭意研究を重ねた結果、金属化合物の混合物であって焼成によりケイ酸塩蛍光体を構成しうる混合物として、ゾルゲル法により得られる混合物を用いると、発光輝度の高いケイ酸塩蛍光体が製造できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】すなわち本発明は、金属化合物の混合物であって、焼成によりケイ酸塩蛍光体を構成しうる混合物をゾルゲル法により製造し、次いで焼成するケイ酸塩蛍光体の製造方法を提供する。また本発明は、ケイ酸塩蛍光体が一般式  $mM^1O \cdot nM^2O \cdot 2SiO_2$  (式中の  $M^1$  は Ca、Sr および Ba からなる群より選ばれる 1 種以上、 $M^2$  は Mg および Zn からなる群より選ばれる 1 種以上、 $m$  は 0.5 以上 3.5 以下、 $n$  は 0.5 以上 2.5 以下である。) により表される化合物と、付活剤として Eu、Mn からなる群より選ばれる 1 種以上とを含有してなるケイ酸塩蛍光体である上記ケイ酸塩蛍光体の製造方法を提供する。また本発明は、ゾルゲル法による混合物の製造を、Ca、Sr および Ba からなる群より選ばれる 1 種以上の金属元素の塩またはアルコキシドと、Mg および Zn からなる群より選ばれる 1 種以上の金属元素の塩またはアルコキシドと、Si のアルコキシドと、Eu および Mn からなる群より選ばれる 1 種以上の金属元素の塩またはアルコキシドと溶媒とを混合し、加水分解を行い、溶媒を除去することにより行なう上記いずれかに記載のケイ酸塩蛍光体の製造方法を提供する。また本発明は、焼成における最高到達温度が 800℃ 以上 1400℃ 以下の温度範囲である上記いずれかに記載の製造方法を提供する。また本発明は、上記のいずれかに記載の製造方法によって得られたケイ酸塩蛍光体を提供する。さらに本発明は、前記ケイ酸塩蛍光体を用いてなる真空紫外線励起発光素子を提供する。

## 【0007】

【発明の実施の形態】以下に本発明について詳しく説明する。本発明のケイ酸塩蛍光体の製造方法は、金属化合物の混合物であって、焼成によりケイ酸塩蛍光体を構成しうる混合物を焼成するケイ酸塩蛍光体の製造方法に関し、その製造方法において、該金属化合物の混合物をゾルゲル法により製造することを特徴とする。本発明の製造方法においてゾルゲル法とは、金属化合物の微細な粒子が溶媒に分散した状態であるゾルの状態と、その微細

な粒子が凝集して生成するゲルの状態とを経て金属化合物の混合物を得る混合物の製造方法であり、より具体的には、ケイ酸塩蛍光体を構成する金属元素と有機物の化合物（アルコキシド等の有機金属化合物）または金属元素の塩を溶媒に溶解し、次いで加水分解により該金属元素の化合物の微粒子を生成させ、溶媒の除去によって該金属元素の化合物の混合物を得る混合物の製造方法である。

【0008】金属アルコキシドを原料として用いる場合、アルコキシ基に関しては特に限定はなく、メトキシ基、エトキシ基、プロピオキシ基、ブトキシ基などが挙げられる。従って、例えばSiのアルコキシドとしては、テトラメトキシシラン（オルト珪酸メチル）、テトラエトキシシラン（オルト珪酸エチル）、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン等が挙げられる。また、金属塩を原料として用いる場合、塩の種類に関しては特に限定はなく、塩化物、硝酸塩、硫酸塩、酢酸塩、シュウ酸塩、塩化物、臭化物、フッ化物などが挙げられる。

【0009】次に、金属化合物の混合物を製造する方法について述べる。上記の金属アルコキシドまたは金属塩を有機溶媒に溶解し、金属溶液を作製する。有機溶媒としては、金属アルコキシドまたは金属塩を溶解できるものであればよく、例えば、メタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ブタノール等のアルコール、エチレングリコール、エチレンオキシド、トリエタノールアミン等が挙げられる。

【0010】得られた上記の金属溶液と水を混合して加水分解を行い、ゾルを発生させる。加水分解速度を制御するために水を上記の有機溶媒で希釈しても良いし、加水分解後のゾルの粒子形状を制御するために、アンモニウム、エチレンジアミン、ピリジン等の塩基性触媒を添加しても良い。また金属溶液と水との混合時に攪拌しても良い。

【0011】得られたゾルの溶媒を除去して金属化合物の混合物を作製する。溶媒の除去方法は、特に限定されないが、ろ過、遠心沈降分離、エバポレーション、スプレードライ等を挙げることができる。また溶媒除去後、乾燥しても良い。乾燥温度は-20~300℃の範囲が好ましく、さらに好ましくは90~200℃である。

【0012】本発明の製造方法において、金属化合物の混合物を焼成する温度は、最高到達温度が800℃から1400℃の温度範囲が好ましい。焼成において、800℃から1400℃の温度範囲に保持する時間は0.5~50時間が好ましい。また、本焼成の前に、600℃から700℃の温度範囲にて仮焼することも可能である。焼成においては例えば、原料をアルミナボートに充填し、所定のガス雰囲気中で所定の温度で焼成することができる。また必要に応じて、原料に酸化ホウ素、フッ化アルミニウム等の反応促進剤（フラックス）を混合す

ることにより、さらに結晶性が良好で輝度が高い本発明の蛍光体を得られることがある。

【0013】例えば、青色発光蛍光体である組成式 $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}$ で表される化合物からなる蛍光体となるよう、ゾルゲル法で金属化合物の混合物を作製した場合、その金属化合物の混合物を焼成するときは、還元性雰囲気中で、800℃~1400℃の温度範囲、0.5~40時間の範囲で1回以上焼成するのが好ましい。還元性雰囲気を得る方法として、窒素と水素あるいは希ガスと水素の混合雰囲気中で焼成する方法等が挙げられる。また、これらの雰囲気に水蒸気が含まれていても良い。また、大気中で800℃以上1400℃以下の温度範囲で焼成した後、還元性雰囲気中で800℃以上1400℃以下の温度範囲で再度焼成することもできる。

【0014】上記方法にて得られる蛍光体を、ボールミルやジェットミル等を使用して粉碎することも、水等で洗浄することもでき、また必要に応じ分級することもできる。また、焼成を二度以上行うこともできる。焼成を繰り返すことにより、輝度がさらに高くなることがある。本発明によって得られるケイ酸塩蛍光体の粒子の内部の組成が均一となるためと思われ、理由は明らかではないが、本発明のケイ酸塩蛍光体は高い輝度を有しており、さらに色純度が良好なこともある。また、本発明によって得られるケイ酸塩蛍光体は一次粒子の凝集状態は、ゾルゲル法によらない従来の製造方法で得られたケイ酸塩蛍光体に比べて弱いものと思われ、粉碎が必要な場合であっても短時間で粉碎が行える。

【0015】本発明の製造方法において、ケイ酸塩蛍光体として、一般式 $\text{mM}^1\text{O} \cdot \text{nM}^2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ （式中の $\text{M}^1$ はCa、SrおよびBaからなる群より選ばれる1種以上、 $\text{M}^2$ はMgおよびZnからなる群より選ばれる1種以上、mは0.5以上3.5以下、nは0.5以上2.5以下である。）により表される化合物に、付活剤としてEu、Mnからなる群より選ばれる1種以上を含有してなるケイ酸塩蛍光体为好ましい。mが0.5未満の場合、mが3.5を超える場合、nが0.5未満の場合、nが2.5を超える場合のいずれかの場合においては、高い輝度を有するケイ酸塩蛍光体とはならないおそれがある。

【0016】本発明の製造方法において、ケイ酸塩蛍光体が前記ケイ酸塩蛍光体である場合、ゾルゲル法による混合物の製造を、Ca、SrおよびBaからなる群より選ばれる1種以上の金属元素の塩またはアルコキシドと、MgおよびZnからなる群より選ばれる1種以上の金属元素の塩またはアルコキシドと、Siのアルコキシドと、EuおよびMnからなる群より選ばれる1種以上の金属元素の塩またはアルコキシドと溶媒とを混合し、加水分解を行い、溶媒を除去することにより行なうことが好ましい。

【0017】例えば、青色発光蛍光体である $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}$

(4)

$i_2O_6:Eu$ を製造するときは、焼成することにより $CaMgSi_2O_6:Eu$ を構成しうる $Ca$ 、 $Ba$ 、 $Mg$ 、 $Eu$ のアルコキシドまたは塩と $Si$ のアルコキシドとを原料とすることができる。

【0018】本発明の製造方法により得られたケイ酸塩蛍光体は、輝度が高く、発光輝度の高いPDPなどの発光タイプの各種ディスプレイを作製することが可能となる。

【0019】本発明の真空紫外線励起発光表示素子用蛍光体を用いるPDPの作製方法としては、例えば、特開平10-195428号公報に開示されているような公知の方法が使用できる。すなわち、青色、緑色、赤色発光用のそれぞれの真空紫外線励起発光素子用蛍光体を、例えば、セルロース系化合物、ポリビニルアルコールのような高分子化合物および有機溶媒からなるバインダーと混合して蛍光物質ペーストを調製する。背面基板の内面の、隔壁で仕切られアドレス電極を備えたストライプ状の基板表面と隔壁面に、蛍光体ペーストをスクリーン印刷などの方法によって塗布し、300～600℃の温度範囲で焼成し、それぞれの蛍光体層を形成させる。これに、蛍光体層と直交する方向の透明電極およびバス電極を備え、内面に誘電体層と保護層を設けた表面ガラス基板を重ねて接着する。内部を排気して低圧の $Xe$ や $Ne$ 等の希ガスを封入し、放電空間を形成させることにより、PDPを作製することができる。

【0020】本発明によって得られるケイ酸塩蛍光体は、真空紫外線励起下で高い輝度を得られるので、PDPや希ガスランプなどの真空紫外線励起発光素子に用いられるケイ酸塩蛍光体として極めて有用である。また本発明によるケイ酸塩蛍光体は、真空紫外線励起下のみならず、紫外線、陰極線あるいはX線励起下においても優れた発光特性を示す。

【0021】

【実施例】次に、本発明を実施例によりさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0022】実施例1

以下の原料が溶解したエタノール溶液（A液）を50ml調整した。

オルト珪酸エチル：0.1モル/L

6

硝酸カルシウム2水和物：0.0485モル/L

硝酸マグネシウム6水和物：0.05モル/L

硝酸ユーロピウム6水和物：0.0015モル/L

また、以下の原料が溶解したエタノール溶液（B液）を50ml調整した。

アンモニア：2モル/L

水：3モル/L

次いでA液とB液を混合し、20時間攪拌してゾルを得た。またゾルの溶媒除去を遠心分離により行い、さらに50℃で真空乾燥を行い、金属化合物の混合物を得た。さらに得られた金属化合物の混合物をアルミナボートに充填し、2体積% $H_2$ 含有 $Ar$ 雰囲気中で1000℃の温度で2時間焼成して、組成式が $Ca_{0.97}Eu_{0.03}MgSi_2O_6$ で表される蛍光体を得た。この蛍光体に、6.7Pa（ $5 \times 10^{-2}$ Torr）以下の真空槽内で、得られた蛍光体にエキシマ146nmランプ（ウシオ電機社製、H0012型）を用いて紫外線を照射したところ、青色に発光し、相対輝度は後述の比較例1を100とすると115であった。

【0023】比較例1

酸化ケイ素（ $SiO_2$ ）、炭酸カルシウム（ $CaCO_3$ ）、酸化ユーロピウム（ $Eu_2O_3$ ）、塩基性炭酸マグネシウム（ $(MgCO_3)4Mg(OH)_2 \cdot 5H_2O$ ）各原料を $CaCO_3:Eu_2O_3:(MgCO_3)4Mg(OH)_2 \cdot 5H_2O:SiO_2$ のモル比が0.97:0.015:0.2:2になるように配合、混合した後、2体積% $H_2$ 含有 $Ar$ 雰囲気中で1000℃の温度で2時間焼成して、蛍光体を得た。この蛍光体に、6.7Pa（ $5 \times 10^{-2}$ Torr）以下の真空槽内で、得られた蛍光体にエキシマ146nmランプ（ウシオ電機社製、H0012型）を用いて紫外線を照射したところ、青色に発光し、相対輝度は100であった。

【0024】

【発明の効果】本発明の製造方法によれば、発光輝度が高いケイ酸塩蛍光体を製造することができる。このケイ酸塩蛍光体は真空紫外線励起における発光輝度が高いため、プラズマディスプレイパネル（PDP）や希ガスランプなどの真空紫外線励起発光素子に好適な蛍光体として工業上極めて有用なものである。

フロントページの続き

(72)発明者 小林 幹男  
茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所つくばセンター内  
(72)発明者 大野 慶司  
茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式会社内

(72)発明者 宮崎 進  
茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式会社内  
Fターム(参考) 4H001 CA04 CA06 CF02 XA08 XA12  
XA14 XA20 XA30 XA38 XA56  
YA25 YA63